

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09K 9/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00128274.3

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1152110C

[22] 申请日 2000.12.13 [21] 申请号 00128274.3
[71] 专利权人 中国科学院感光化学研究所
地址 100101 北京市朝阳区德胜门外北沙滩
[72] 发明人 樊美公 王聪敏 赵利华 明阳福
审查员 高 雁

[74] 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
代理人 李 柏

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 杂环取代俘精酸酐类光致变色材料
及其合成方法

[57] 摘要

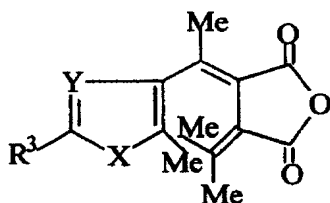
本发明属于光致变色和光信息存储以及光信号转换材料技术领域，特别涉及杂环取代俘精酸酐类光致变色材料及其合成方法。合成方法为：将干燥后的二酸和二环己基碳二亚胺以摩尔数比为 1 : 1 - 1 : 2 的比例混合，以无水四氢呋喃做溶剂，常温下避光搅拌 5 - 24 小时，过滤除掉白色沉淀 1, 3 - 二环己基脲，减压除去溶剂，硅胶柱分离，氯仿 : 石油醚 = 1 : 1 - 4 : 1 作为淋洗剂，经处理后得到俘精酸酐。本发明杂环取代俘精酸酐类化合物的产率一般提高 5 - 10 倍，为俘精酸酐应用提供了更为广阔的前景。

ISSN 1008-4274

1. 一种杂环取代俘精酸酐类光致变色材料的制法，其特征在于合成方法为：

将干燥后的二酸和二环己基碳二亚胺以摩尔数比为 1:1-1:2 的比例混合，以无水四氢呋喃做溶剂，常温下避光搅拌 5-24 小时，过滤除掉白色沉淀 1,3-二环己基脲，减压除去溶剂，硅胶柱分离，氯仿:石油醚=1:1-4:1 作为淋洗剂，经处理后得到俘精酸酐。

2. 如权利要求 1 所述制备的杂环取代俘精酸酐类光致变色材料，其特征在于该材料具有以下通式：



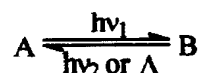
其中 X=S 或 NR¹ 时，Y=CR²；X=O 时，Y=N；R¹ 为 C₁-C₂₀ 的烷基，R²、R³ 为甲基、乙基、芳基或取代的芳基；Me 为甲基。

杂环取代俘精酸酐类光致变色材料及其合成方法

本发明属于光致变色和光信息存储以及光信号转换材料技术领域，特别涉及杂环取代俘精酸酐类光致变色材料及其合成方法。

有机光致变色材料具有广阔的应用前景，与无机材料相比具有存储密度大、速度快、易加工、低成本等优点。

光致变色原理大致可以描述如下：



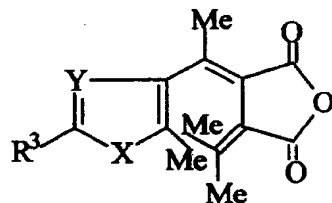
某一光致变色物质 A，在一定波长的光 ($h\nu_1$) 照射下，可以改变其分子结构形成化合物 B，从而发生颜色变化。B 可以在另一波长的光 ($h\nu_2$) 或热 (Δ) 的作用下恢复原来的颜色，这一可逆过程就叫做光致变色现象。

俘精酸酐类化合物是众多有机光致变色化合物中最重要的一类，它具有光谱响应范围广，设计不同的分子结构，其最大光响应波长可以在 300-800nm 间改变；其次是抗疲劳性能好。

杂环取代的俘精酸酐在国内外研究最早的是呋喃取代的俘精酸酐，其次还有噻吩、吡啶和吡咯取代的俘精酸酐。俘精酸酐虽然有广阔的应用前景，但是在它的合成方面却存在着产率低这一致命的缺点，如中国专利公开号为 CN1097453A、申请号为 97118941.2 和 97118942.0 所报道的一般产率在 5% 左右。

本发明的目的在于克服合成俘精酸酐产率低的缺陷，提供一种杂环取代俘精酸酐类光致变色材料及其合成方法。

本发明所合成的杂环取代俘精酸酐的结构通式如下：



其中 X=S 或 NR^1 时, $\text{Y}=\text{CR}^2$; X=O 时, $\text{Y}=\text{N}$; R^1 为 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 的烷基, R^2 、 R^3 为甲基、乙基、芳基或取代的芳基等。 R^2 、 R^3 也可以联结成苯环。S 为硫, N 为氮, NR^1 为氮烷基或氮芳基。Me 为甲基。

即:

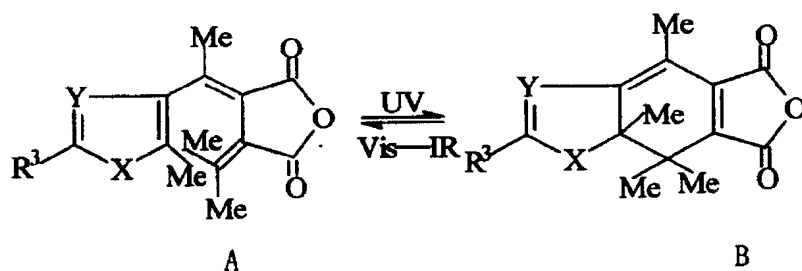
当 X 为氮烷基或氮芳基, 目标化合物为吡咯取代俘精酸酐;

当 X 为氮烷基或氮芳基, R^2 、 R^3 联结成苯环时, 目标化合物为吲哚取代俘精酸酐;

当 X 为氧, Y 为氮时, 目标化合物为恶唑取代俘精酸酐;

当 X 为硫时, 目标化合物为噻吩取代俘精酸酐。

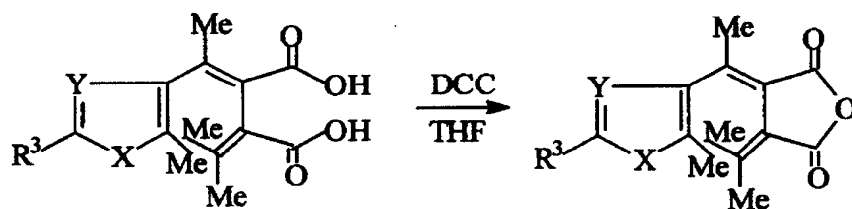
这类化合物的光致变色反应可用如下通式表示:



其中 UV 为紫外光 (250–400nm), Vis-IR 为可见到红外光 (600–850nm)。

光致变色化合物 A 在紫外光照射下变为化合物 B, B 可吸收红光或近红外光。当 B 受红光或近红外光辐射时, 则可返回到 A。这种循环过程可以往返多次。

本发明合成路线如下所示:



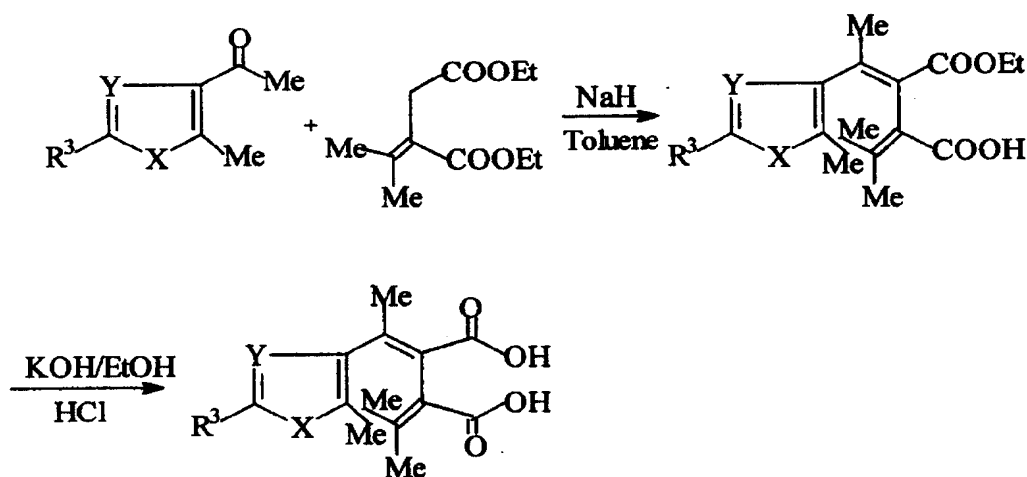
其中 X=S 或 NR^1 时, $\text{Y}=\text{CR}^2$; X=O 时, $\text{Y}=\text{N}$; R^1 为 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 的烷基, R^2 、 R^3 为甲基、乙基、芳基或取代的芳基等。 R^2 、 R^3 也可以联结成苯环。S 为硫, N 为氮, NR^1 为氮烷基或氮芳基。Me 为甲基。

将干燥后的二酸和二环己基碳二亚胺 (DCC) 以摩尔数比为 1:1–1:2 的比例混合, 以无水四氢呋喃做溶剂, 常温下避光搅拌 5–24 小时, 过滤除掉白色沉淀 1,3-二环己

基脲，减压除去溶剂，硅胶柱分离，氯仿：石油醚=1:1-4:1 作为淋洗剂，经处理后得到俘精酸酐。

用本发明方法所合成的俘精酸酐的产率与文献方法所合成俘精酸酐的产率比较见表 1。

本发明中所需原料二酸的合成路线和方法如下：（详见专利公开号：CN1097453A、专利申请号 97118941.2 和 97118942.0 的专利申请）。



等摩尔数的乙酰基取代的杂环化合物与异丙叉丁二酸二乙酯在强碱氢化钠作用下，于无水甲苯中发生 Stobbe 缩合反应，生成的半酯在乙醇/氢氧化钾作用下发生皂化反应生成二酸。

本发明所合成出的杂环取代俘精酸酐类化合物可用于以下几个方面：

1. 有机光致变色光盘

通过甩胶法用该类化合物制得的光致变色盘片，经静态测试结果表明，化合物的成色体的光敏波长能很好的与半导体激光器的发射波长相匹配以实现信息存储。

2. 光致变色膜

将该类化合物溶于高分子中，涂在玻璃、纸基或金属表面，待溶剂自然挥发后即形成稳定的变色膜。用紫外光照射，从无色变为有色，用可见光照射则可以回复到起始无色状态，这种现象可以多次反复，用于制备防伪材料如防伪商标等。

本发明具有以下几方面的特点：

1. 杂环取代俘精酸酐类化合物的产率大幅度提高，一般产率提高 5-10 倍，如表 1 所提供的数据，为俘精酸酐应用提供了更为广阔的前景。

2. 所合成的杂环取代俘精酸酐类化合物的二种状态在热力学上是稳定的，在室

温下可以长期保存。

3. 所合成的杂环取代脲精酸酐类化合物的抗疲劳性能好。

4. 所合成的杂环取代脲精酸酐类化合物的 A、B 两种存在状态的吸收波长与半导体激光器相匹配，可以用于研制有机光致变色光盘。

表 1

化合物 产率	P1	P2	P3	P4
公开号CN1097453A	6.7%			
申请号97118941.2		9.8%	7.3%	
申请号97118942.0				8.6%
本发明	45%	43%	30%	42%

下面结合实施例对本发明的技术方案作进一步的描述。

实施例 1

1-对甲氧苯基-2-甲基-5-苯基-3-吡咯-乙叉(异丙叉)丁二酸酐(称为 P1)的合成

1-对甲氧苯基-2-甲基-5-苯基-3-吡咯-乙叉(异丙叉)丁二酸 5.0g(0.01149mol)和二环己基碳二亚胺(DCC) 2.37g(0.01149mol)混合，加入约 50ml 无水四氢呋喃，室温条件下避光搅拌 10 小时。过滤除掉白色沉淀 1,3-二环己基脲，旋转蒸发除去溶剂，硅胶柱分离，氯仿:石油醚=1:1 淋洗，氯仿/石油醚重结晶，得到淡黄绿色晶体 2.2g，产率 45%。

实施例 2

1,2-二甲基-3-吡咯乙叉(异丙叉)丁二酸酐(称为 P2)的制备

1,2-二甲基-3-吡咯乙叉(异丙叉)丁二酸 2.2g(0.00673mol)和二环己基碳二亚胺(DCC) 2.1g(0.01mol)混合，加入约 30ml 无水四氢呋喃，室温条件下避光搅拌 6 小时。过滤除掉白色沉淀 1,3-二环己基脲，旋转蒸发除去溶剂，硅胶柱分离，氯仿:石油醚=3:2 淋洗，氯仿/石油醚重结晶，得到淡黄色晶体 0.9g，产率 43%。

实施例 3

1-苄基-2-甲基-3-吡啶乙叉（异丙叉）丁二酸酐（称为 P3）的合成

1-苄基-2-甲基-3-吡啶乙叉（异丙叉）丁二酸 4.8g(0.012mol)和二环己基碳二亚胺（DCC）2.5g(0.012mol)混合，加入约 50ml 无水四氢呋喃，室温条件下避光搅拌 13 小时。过滤除掉白色沉淀 1,3-二环己基脲，旋转蒸发除去溶剂，硅胶柱分离，氯仿:石油醚=2:1 淋洗，氯仿/石油醚重结晶，得到淡黄绿色固体 1.4g，产率 30%。

实施例 4

1-烯丙基-2-甲基-3-吡啶乙叉（异丙叉）丁二酸酐（称为 P4）的制备

1-烯丙基-2-甲基-3-吡啶乙叉（异丙叉）丁二酸 3.5g(0.01mol)和二环己基碳二亚胺（DCC）2.47g(0.012mol)混合，加入约 40ml 无水四氢呋喃，室温条件下避光搅拌 5 小时。过滤除掉白色沉淀 1,3-二环己基脲，旋转蒸发除去溶剂，硅胶柱分离，氯仿:石油醚=4:1 淋洗，氯仿/石油醚重结晶，得到无色晶体 1.4g，产率 42%。

实施例 5

4-（5-甲基-2-苯基恶唑）乙叉（异丙叉）丁二酸酐（称为 P5）的合成

4-（5-甲基-2-苯基恶唑）乙叉（异丙叉）丁二酸 3.4g(0.01mol)和二环己基碳二亚胺（DCC）4.2g(0.02mol)混合，加入约 40ml 无水四氢呋喃，室温条件下避光搅拌 23 小时。过滤除掉白色沉淀 1,3-二环己基脲，旋转蒸发除去溶剂，硅胶柱分离，氯仿:石油醚=3:1 淋洗，氯仿/石油醚重结晶，得到无色晶体 1.1g，产率 37%。